

AS

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-287717
(43)Date of publication of application : 27.10.1998

(51)Int.Cl. C08F290/06
C03C 25/02
C08F299/08
C08L 83/07
C08L 83/08
C09D 5/00
C09D183/04
G02B 6/44
G02B 6/44

(21)Application number : 09-095686 (71)Applicant : JSR CORP
DSM NV
(22)Date of filing : 14.04.1997 (72)Inventor : YAMAGUCHI KEIICHI
KOMIYA AKIRA
UKAJI TAKASHI

(54) LIQUID CURABLE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a liq. curable resin compsn. which is excellent in storage stability and is suitable e.g. for a tape material, a bundling material, or an upjacket material.

SOLUTION: This compsn. contains a polydimethylsiloxane compd. (A) having at least two urethane bonds, at least one terminal nonreactive org. group, and at least one terminal (meth)acryloyl group in the molecule, another polydimethylsiloxane compd. (B) having at least two urethane bonds and at least one terminal nonreactive org. group in the molecule, and if necessary a polysiloxane compd. (C) having no urethane bond.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.12.2003
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number] 3746871
[Date of registration] 02.12.2005
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-287717

(43)公開日 平成10年(1998)10月27日

(51)Int.Cl.*

C 08 F 290/06
C 03 C 25/02
C 08 F 299/08
C 08 L 83/07
83/08

識別記号

F I

C 08 F 290/06
C 03 C 25/02
C 08 F 299/08
C 08 L 83/07
83/08

B

審査請求 未請求 請求項の数 2 O.L. (全 15 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平9-95686

(22)出願日

平成9年(1997)4月14日

(71)出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号

(71)出願人 592222639

デー エス エム エヌ. ヴェー.
DSM N. V.
オランダ 6411 テーイー ヘールレン
ヘット オーバールーン 1

(72)発明者 山口 佳一

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(74)代理人 弁理士 大島 正孝

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 液状硬化性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 保存安定性に優れた、例えばテープ材、バン
ドリング材あるいはアップジャケット材として好適な液
状硬化性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 (a) 1分子中に、(i) 少なくとも2
つのウレタン結合、(ii) 少なくとも1つの末端に非反
応性の有機基、および(iii) 少なくとも1つの末端に
(メタ)アクリロイル基とを有するポリジメチルシロキ
サン化合物、(b) 1分子中に、(i) 少なくとも2つ
のウレタン結合、および(ii) 少なくとも1つの末端に
非反応性の有機基を有する上記化合物(a)とは異なる
ポリジメチルシロキサン化合物、並びに必要に応じて
(c) ウレタン結合を含まないポリシロキサン化合物を
含有することを特徴とする液状硬化性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 1分子中に、(i) 少なくとも2つのウレタン結合、(ii) 少なくとも1つの末端に非反応性の有機基、および(iii) 少なくとも1つの末端に(メタ)アクリロイル基とを有するポリジメチルシロキサン化合物、並びに(b) 1分子中に、(i) 少なくとも2つのウレタン結合、および(ii) 少なくとも1つの末端に非反応性の有機基を有する上記化合物(a)とは異なるポリジメチルシロキサン化合物を含有することを特徴とする液状硬化性樹脂組成物。

【請求項2】 (a) 1分子中に、(i) 少なくとも2つのウレタン結合、(ii) 少なくとも1つの末端に非反応性の有機基、および(iii) 少なくとも1つの末端に(メタ)アクリロイル基とを有するポリジメチルシロキサン化合物、(b) 1分子中に、(i) 少なくとも2つのウレタン結合、および(ii) 少なくとも1つの末端に非反応性の有機基を有する上記化合物(a)とは異なるポリジメチルシロキサン化合物、並びに(c) ウレタン結合を含まないポリシロキサン化合物を含有することを特徴とする液状硬化性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、硬化物の表面滑り性に優れる液状硬化性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、光ファイバテープ芯線、アップジャケットファイバ等の被覆材料として好適な液状硬化性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】光ファイバの製造においては、ガラスファイバを熱溶融紡糸した直後に、保護補強を目的として樹脂被覆が施される。この樹脂被覆としては、ガラスファイバの表面にまず柔軟な第一次の被覆層を設け、その外側により剛性の高い第二次の被覆層を設ける構造が知られている。また、これら樹脂被覆の施された光ファイバ素線を実用に供するため、平面上に数本、例えば4本または8本並べ、結束材料で固めて断面が長方形のテープ状構造にした、いわゆる光ファイバテープ芯線を作ることが知られている。そして、上記第一次の被覆層を形成するための樹脂組成物をソフト材、第二次の被覆層を形成するための樹脂組成物をハード材、光ファイバ素線を束ねてテープ芯線を作るための結束材料をテープ材と称している。また、テープ芯線をさらに結束させて、多芯テープ化する構造も知られており、このための結束材料をバンドリング材と称している。

【0003】さらに、着色された光ファイバ素線のさらに外側に、膜厚の厚い被覆層を設けた、いわゆる単芯線が知られており、この膜厚の厚い被覆層を形成するための樹脂組成物をアップジャケット材と称している。このような光ファイバ用被覆材料として用いられている硬化性樹脂には、常温で液状であって塗布性に優れた低い粘

度を示すこと；液状物は保存安定性が良好で組成分布が生じないこと；硬化が速く生産性が良好であること；充分な強度、柔軟性を有すること；広い範囲の温度変化に伴う物性変化が少ないと；耐熱性、耐加水分解性に優れていること；経時的物性変化が少なく、長期信頼性に優れていること；酸、アルカリ等の薬品に対する耐性に優れていること；吸湿、吸水性が低いこと；耐光性に優れていること；耐油性に優れていること；光ファイバーに悪影響を及ぼす水素ガスの発生量が少ないと；硬化物の表面滑り性が良好であること等の特性が要求されている。

【0004】さらに、光ファイバテープ芯線および多芯テープの製造においては、次工程で光ファイバケーブルを円滑に製造するために、製造されたテープ芯線をスムーズに巻き取ることができかつ巻き取られたテープ芯線が一定速度でスムーズに引き出せることが重要である。従来、テープ芯線の表面にシリコーンオイル等の潤滑剤、またはタルク等の粉体を塗布することでテープ芯線に表面滑り性を付与して、巻き取り、引き出しが円滑に進むように調整してきた。

【0005】また、テープ材や、バンドリング材中にシリコーンオイル等の添加剤を添加することで、テープ芯線に表面滑り性を付与する方法も知られている。しかし、従来の添加剤では、添加量が多いと硬化物の表面滑り性は良好になるものの、保存中に液状組成物が二相に分離が生じ、保存安定性に問題があった。一方、添加量が少ないと、保存安定性は良好であるが、十分な表面滑り性を付与することができず、テープ芯線製造時にタルク等の粉体を塗布する必要があった。

【0006】さらに、アップジャケット材として用いられる硬化性樹脂では、ファイバ接続工程において、容易に被覆材除去ができることが要求されている。また、アップジャケット材中にシリコーンオイル等の添加剤を添加することで、被覆除去性を付与する方法も知られている。しかし、従来の添加剤では、添加量が多いと硬化物の被覆除去性は良好になるものの、保存中に液状組成物が二相に分離が生じ、保存安定性に問題があった。一方、添加量が少ないと、保存安定性は良好であるが、十分な被覆除去性を付与することができなかった。

【0007】本発明の目的は、保存安定性が良好で、かつ硬化物の表面滑り性が良好な、光ファイバ用被覆材、とりわけテープ材およびバンドリング材として好適な液状硬化性樹脂組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、保存安定性、硬化物の被覆除去性が良好で、かつ吸水性の低い光ファイバ用被覆材、とりわけアップジャケット材として好適な液状硬化性樹脂組成物を提供することにある。本発明のさらに他の目的および利点は以下の説明から明らかになろう。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、本発明

の上記目的および利点は、第1に、(a) 1分子中に、(i) 少なくとも2つのウレタン結合、(ii) 少なくとも1つの末端に非反応性の有機基、および(iii) 少なくとも1つの末端に(メタ)アクリロイル基を含有する有機基とを有する、ポリジメチルシロキサン化合物(以下ポリジメチルシロキサン化合物(a)という)、並びに(b) 1分子中に、(i) 少なくとも2つのウレタン結合、および(ii) 少なくとも1つの末端に非反応性の有機基を有する上記化合物(a)とは異なるポリジメチルシロキサン化合物(以下ポリジメチルシロキサン化合物(b)という)を含有することを特徴とする液状硬化性樹脂組成物(以下第1液状硬化性樹脂組成物といふ)によって達成される。第1液状硬化性樹脂組成物はテープ材およびバンドリング材として特に好適に用いられる。

【0009】また、本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第2に、(a) 1分子中に、(i) 少なくとも2つのウレタン結合、(ii) 少なくとも1つの末端に非反応性の有機基および(iii) 少なくとも1つの末端に(メタ)アクリロイル基を含有する有機基とを有する、ポリジメチルシロキサン化合物(ポリジメチルシロキサン化合物(a))、(b) 1分子中に、(i) 少なくとも2つのウレタン結合、および(ii) 少なくとも1つの末端に非反応性の有機基を有する上記化合物

(a)とは異なるポリジメチルシロキサン化合物(ポリジメチルシロキサン化合物(b))、並びに(c)ウレタン結合を含まないポリシロキサン化合物を含有することを特徴とする液状硬化性樹脂組成物(以下第2液状硬化性樹脂組成物といふ)によって達成される。第2液状硬化性樹脂組成物は、アップジャケット材として特に好適に用いられる。

【0010】本発明において、ポリジメチルシロキサン化合物(a)は、上記のとおり、少なくとも2つのウレタン結合を有し、少なくとも1つの末端に(メタ)アクリロイル基を有する。少なくとも2つのウレタン結合は、ポリジメチルシロキサン化合物とその他の成分との相溶性を良くし、液状硬化性樹脂組成物の保存安定性を高めるために必要である。ウレタン結合は、ポリイソシアネートと、後述する少なくとも1つの末端に水酸基を有する反応性シリコーン化合物、および水酸基含有(メタ)アクリレートとを反応させることにより形成される。

【0011】この目的に適したポリイソシアネートは、ジイソシアネートとしては例えば2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、1,3-キシリレンジイソシアネート、1,4-キシリレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニル

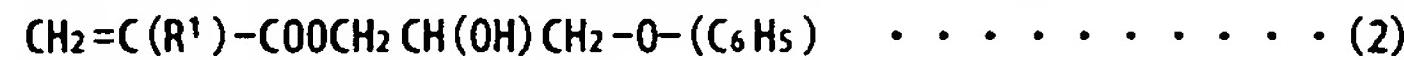
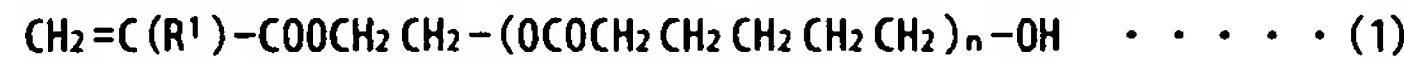
メタンジイソシアネート、3,3'-ジメチルフェニルジイソシアネート、4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、1,6-ヘキサンジイソシアネート、イソフォロンジイソシアネート、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ビス(2-イソシアネートエチル)フマレート、6-イソプロピル-1,3-フェニルジイソシアネート、4-ジフェニルプロパンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、2,5(または6)-ビス(イソシアネートメチル)-ビシクロ[2.2.1]ヘプタン等が挙げられる。これらのうち特に、2,4-トリレンジイソシアネート、イソフォロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)等が好ましい。これらは単独でまたは2種以上を組み合せて用いられる。

【0012】本発明で用いられるポリジメチルシロキサン化合物(a)におけるポリジメチルシロキサン構造は、少なくとも1つの末端に水酸基を有し、かつ少なくとも1つの末端に非反応性の有機基を有するシリコーン化合物を用いて導入される。ここで非反応性とはビニル重合性のないことを意味し、非反応性の有機基とはアクリル基、ビニル基以外の構造を意味する。かかるシリコーン化合物としては、一方の末端に、例えば3-(2'-ヒドロキシエトキシ)プロピル基、3-(2',3'-ジヒドロキシプロピルオキシ)プロピル基、3-(2'-エチル-2'-ヒドロキシメチル-3-ヒドロキシ)プロピル基および3-(2'-ヒドロキシ-3'-イソプロピルアミノ)プロピル基等の有機基を有し、他方の末端にトリメチルシリルオキシ基等の非反応性の有機基を有するシリコーン化合物の如き、片末端に水酸基を有するシリコーン化合物が挙げられる。これらは単独でまたは2種以上を組み合せて用いられる。

【0013】このような少なくとも1つの末端に水酸基を有するシリコーン化合物としては、例えば、 α -[3-(2'-ヒドロキシエトキシ)プロピル]- ω -トリメチルシリルオキシポリジメチルシロキサン、 α -[3-(2'-ヒドロキシエトキシ)プロピル]- ω -トリメチルシリルオキシポリジフェニルシロキサン、 α -[3-(2',3'-ジヒドロキシプロピルオキシ)プロピル]- ω -トリメチルシリルオキシポリジフェニルシロキサン、 α -[3-(2',3'-ジヒドロキシプロピル)プロピル]- ω -トリメチルシリルオキシポリジフェニルシロキサン、 α -[3-(2'-エチル-2'-ヒドロキシメチル-3-ヒドロキシ)プロピル]- ω -トリメチルシリルオキシポリジメチルシロキサン、 α -[3-(2'-エチル-2'-ヒドロキシメチル-3-ヒドロキシ)プロピル]- ω -トリメチルシリルオキシポリジメチルシロキサン、 α -[3-(2'-エチル-2'-ヒドロキシメチル-3-ヒドロキシ)プロピル]- ω -トリメチルシリルオキシポリジメチルシロキサン

リルオキシポリジフェニルシロキサン、 α -[3-(2'-ヒドロキシ-3'-イソプロピルアミノ)プロピル]- ω -トリメチルシリルオキシポリジメチルシロキサン、 α -[3-(2'-ヒドロキシ-3'-イソプロピルアミノ)プロピル]- ω -トリメチルシリルオキシポリジフェニルシロキサンが挙げられる。

【0014】上記の如き少なくとも1つの末端に水酸基を有するシリコーン化合物は、例えば、サイラプレーンFM-0411、FM-0413、FM-0415、FM-0421、FM-0425、FM-D411、FM-D421、FM-D425(以上、チッソ(株)製)、信越シリコーンX-22-170A、X-22-170B、X-22-170D、X-22-176B、X-22-176D、X-22-176DX、X-22-178A、X-22-178B(以上、信越化学工業(株)製)等の市販品としても入手することができる。また、(メタ)アクリロイル基は、本発明で用いられるポリジメチルシロキサン化合物に放射線硬化性を付与す*



(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を示し、 n は1~15の数を示す)で表される(メタ)アクリレート等が挙げられる。また、アルキルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレート等のグリシジル基含有化合物と、(メタ)アクリル酸との付加反応により得られる化合物も使用することができる。これら水酸基含有(メタ)アクリレートのうち、特に、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等が好ましい。これらは単独でまたは2種以上を組み合せて用いられる。

【0016】上記ポリジメチルシロキサン化合物(a)を得るための反応としては、例えば、水酸基を有するシリコーン化合物、ポリイソシアネートおよび水酸基含有(メタ)アクリレートを一括に仕込んで反応させる方法:上記シリコーン化合物およびポリイソシアネートを反応させ、次いで水酸基含有(メタ)アクリレートを反応させる方法;ポリイソシアネートおよび水酸基含有(メタ)アクリレートを反応させ、次いで上記シリコーン化合物を反応させる方法等が挙げられる。水酸基を有するシリコーン化合物および水酸基含有(メタ)アクリレートの水酸基当量とポリイソシアネートのイソシアネート当量がほぼ一致するように反応させることができ。また、上記反応の出発物質にポリオールを加えることにより、ポリジメチルシロキサン構造と(メタ)アクリロイル基の間にポリウレタンポリオール等の構造を導入することができる。

【0017】ここで用いられるポリオールとしては、ポリエーテルジオール、ポリエステルジオール、ポリカーボネートジオール、ポリカプロラクトンジオール等が用

*るために必要である。この(メタ)アクリロイル基は、水酸基含有(メタ)アクリレートをポリイソシアネートと反応させることで導入される。

【0015】このような水酸基含有(メタ)アクリレートとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリロイルフォスフェート、4-ヒドロキシクロヘキシル(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールモノ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、下記式(1)または(2)



いられ、これらのポリオールは、2種以上を併用することもできる。これらのポリオールにおける構造単位の結合様式は、特に制限されず、ランダム結合、ブロック結合、グラフト結合のいずれであってもよい。

【0018】具体的には、ポリエーテルジオールとしては、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコール、ポリヘプタメチレングリコール、ポリデカメチレングリコールあるいは二種以上のイオン重合性環状化合物を開環共重合させて得られるポリエーテルジオール等が挙げられる。上記イオン重合性環状化合物としては、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブテン-1-オキシド、イソブテンオキシド、3,3-ビスクロロメチルオキセタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、トリオキサン、テトラオキサン、シクロヘキセンオキシド、スチレンオキシド、エピクロルヒドリン、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、アリルグリシジルカーボネート、ブタジエンモノオキシド、イソブレンモノオキシド、ビニルオキセタン、ビニルテトラヒドロフラン、ビニルシクロヘキセンオキシド、フェニルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、安息香酸グリシジルエステル等の環状エーテル類が挙げられる。上記二種以上のイオン重合性環状化合物の具体的な組み合わせとしては、例えばテトラヒドロフランとプロピレンオキシド、テトラヒドロフランと2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフランと3-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフランとエチレンオキシド、プロピレンオキシドとエチレンオキシド、ブテン-1-オキシド

とエチレンオキシド、テトラヒドロフランとブテン-1-オキシドとエチレンオキシドの3元共重合体等を挙げることができる。また、上記イオン重合性環状化合物と、エチレンイミン等の環状イミン類； β -プロピオラクトン、グリコール酸ラクチド等の環状ラクトン酸類；あるいはジメチルシクロポリシロキサン類とを開環共重合させたポリエーテルジオールを使用することもできる。これらのイオン重合性環状化合物の開環共重合体はランダムに結合していてもよいし、ブロック状の結合をしていてもよい。

【0019】ポリエステルジオールとしては、多価アルコールと多塩基酸とを反応させて得られるポリエステルジオール等が挙げられる。上記多価アルコールとしては、例えばエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,9-ノナンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール等が挙げられる。多塩基酸としては、例えばフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、スマール酸、アジピン酸、セバシン酸等が挙げられる。これらのポリエステルジオールは、クラポールP-2010、PMIPA、PKA-A、PKA-A2、PNA-2000（以上、（株）クラレ製）等の市販品として入手できる。また、ポリカーボネットジオールとしては、例えばポリテトラヒドロフランのポリカーボネット、1,6-ヘキサンジオールのポリカーボネット等が挙げられる。市販品としてはDN-980、981、982、983（以上、日本ポリウレタン（株）製）、PC-8000（米国PPG社製）、PC-THF-CD（BASF社製）等として入手できる。

【0020】さらにポリカプロラクトンジオールとしては、 ϵ -カプロラクトンとジオールとを反応させて得られるポリカプロラクトンジオール等が挙げられる。上記ジオールとしては、例えばエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、1,2-ポリブチレングリコール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、1,4-ブタジオール等が挙げられる。これらのポリカプロラクトンジオールは、プラクセル205、205AL、212、212AI、220、220AI（以上、ダイセル（株）製）等が市販品として入手することができる。

【0021】上記以外のポリオールとしては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シク

ロヘキサンジメタノール、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、ジシクロペントジエンのジメチロール化合物、トリシクロデカンジメタノール、ベンタシクロペントデカンジメタノール、 β -メチル- δ -バレロラクトン、ヒドロキシ末端ポリブタジエン、ヒドロキシ末端水添ポリブタジエン、ヒマシ油変性ポリオール、ポリジメチルシロキサンの末端ジオール化合物、ポリジメチルシロキサンカルビトール変性ポリオール等が挙げられる。ポリオールの好ましい分子量は、ポリスチレン換算数平均分子量で通常50～15,000であり、特に好ましくは100～8,000である。

【0022】ポリオール構造を含むポリジメチルシロキサン化合物（a）を得るための反応としては、例えば水酸基を有するシリコーン化合物、ポリオール、ポリイソシアネートおよび水酸基含有（メタ）アクリレートを一括に仕込んで反応させる方法；ポリオール、およびポリイソシアネートを反応させ、次いで上記シリコーン化合物および水酸基含有（メタ）アクリレートを反応させる方法；ポリイソシアネート、上記シリコーン化合物および水酸基含有（メタ）アクリレートを反応させ、次いでポリオールを反応させる方法；ポリイソシアネートおよび上記シリコーン化合物を反応させ、次いでポリオールを反応させ、最後に水酸基含有（メタ）アクリレートを反応させる方法；ポリイソシアネートおよび水酸基含有（メタ）アクリレートを反応させ、次いでポリオールを反応させ、最後に上記シリコーン化合物を反応させる方法等が挙げられる。

【0023】本発明で用いられるポリジメチルシロキサン化合物（a）中のウレタン結合は、上記のとおり、ポリジメチルシロキサン構造の片末端のみに導入する。ポリジメチルシロキサン構造の全ての末端にウレタン結合を導入すると、十分な表面滑り性が得られない。本発明で用いられるポリジメチルシロキサン化合物（a）のポリスチレン換算数平均分子量は、800～15000であることが好ましく、特に、1000～7000の範囲が好ましい。数平均分子量が800未満であると、これを含有する組成物の硬化物の表面滑り性が十分でない場合があり、数平均分子量が15000を越えると、それを含有する組成物は液保存安定性に劣る場合がある。

【0024】また、本発明で用いられるポリジメチルシロキサン化合物（a）は、液状硬化性組成物中に0.05～1.0重量%で含まれることが好ましく、特に、0.1～7重量%の範囲が好ましい。ポリジメチルシロキサン化合物の含有量が0.05重量%未満であると硬化物の表面滑り性が不十分な場合があり、添加量が1.0重量%を越えると液保存安定性に劣る場合がある。本発明において、ポリジメチルシロキサン化合物（b）は、上記のとおり、少なくとも2つのウレタン結合を有し、少なくとも1つの末端に非反応性の有機基を有する。ポリジメチルシロキサン化合物（b）は本発明の液状硬化性樹

脂組成物の硬化物の表面滑性を向上せしめる。ポリジメチルシロキサン化合物（b）の少なくとも2つのウレタン結合は、ポリジメチルシロキサン化合物（b）とその他の成分との相溶性を良くし、液状硬化性樹脂組成物の保存安定性を高めるために必要である。

【0025】ポリジメチルシロキサン化合物（b）は、水酸基を1つ有するシリコーン化合物2モルとポリイソシアネート2モルを反応させることにより得る。かかるポリジメチルシロキサン化合物（b）としては、例えば α -[3-(2'-ヒドロキシエトキシ)プロピル]- ω -トリメチルシリルオキシポリジメチルシロキサンと2,5(または2,6)-ビス(イソシアネートメチル)-ビシクロ[2.2.1]ヘプタンの反応物、 α -[3-(2'-ヒドロキシエトキシ)プロピル]- ω -トリメチルシリルオキシポリジメチルシロキサンと2,4-トリレンジイソシアネートの反応物、 α -[3-(2'-ヒドロキシ-3'-イソプロピルアミノ)プロピル]- ω -トリメチルシリルオキシポリジメチルシロキサンとイソフォロンジイソシアネートの反応物、 α -[3-(2'-ヒドロキシ-3'-イソプロピルアミノ)プロピル]- ω -トリメチルシリルオキシポリジメチルシロキサンと2,4-トリレンジイソシアネートの反応物等が挙げられる。

【0026】上記の如き片末端に水酸基を有するシリコーン化合物は、例えば、サイラプレーンFM-0411、FM-0413、FM-0415、FM-0421(以上、チッソ(株)製)、信越シリコーンX-22-170A、X-22-170B、X-22-170D、X-22-178A、X-22-178B(以上、信越化学工業(株)製)等の市販品としても入手することができる。本発明で用いられるポリジメチルシロキサン化合物（b）のポリスチレン換算数平均分子量は、800~13000であることが好ましく、特に、1500~5000の範囲が好ましい。数平均分子量が800未満であると、これを含有する組成物の硬化物の表面滑り性が十分でない場合があり、数平均分子量が13000を越えると、それを含有する組成物は液保存安定性に劣る場合がある。

【0027】また、本発明で用いられるポリジメチルシロキサン化合物（b）は、液状硬化性組成物中に0.05~2重量%で含まれることが好ましく、特に、0.1~1重量%の範囲が好ましい。ポリジメチルシロキサン化合物の含有量が0.05重量%未満であると硬化物の表面滑り性が不十分な場合があり、添加量が2重量%を越えると液保存安定性に劣る場合がある。

【0028】上記したポリジメチルシロキサン化合物（a）および（b）は、本発明の第1および第2液状硬化性樹脂組成物が共通して含有する成分である。このうち、第2液状硬化性樹脂組成物は、さらにウレタン結合を含まないポリシロキサン化合物（c）を含有する。本

発明において、ウレタン結合を含まないポリシロキサン化合物（c）は、ポリジメチルシロキサン化合物（a）および（b）とその他の成分との相溶性を良くし、液状硬化性樹脂組成物の保存安定性を高める。

【0029】ウレタン結合を含まないポリシロキサン化合物（c）としては、例えばポリジメチルシロキサン-ポリオキシエチレン共重合体、ポリジメチルシロキサン-ポリオキシプロピレン共重合体、ポリジメチルシロキサン-ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン共重合体等のポリジメチルシロキサン-ポリアルキレン共重合体が挙げられる。市販品としてはDC-57、DC-190(以上、ダウコーニング社製)、SH-28P-A、SH-29PA、SH-30PA、SH-190、SH-510(以上、東レ・ダウコーニング・シリコン(株)製)、KF351、KF352、KF353、KF354(以上、信越化学工業(株)製)、L-700、L-7002、L-7500、FK-024-90(以上、日本ユニカ(株)製)等が挙げられる。

【0030】本発明で用いられるポリシロキサン化合物（c）は、液状硬化性樹脂組成物中に0.01~2重量%で含まれることが好ましく、特に、0.01~1重量%の範囲が好ましい。ポリシロキサン化合物（c）の含有量が0.01重量%未満であると、ポリジメチルシロキサン化合物（a）および（b）とその他の成分との相溶性が不十分な場合があり、液状硬化性樹脂組成物の保存安定性が劣る場合があり、添加量が2重量%を越えるとポリシロキサン化合物（c）の、その他成分への相溶性が不十分となり液保存安定性に劣る場合がある。

【0031】本発明の第1および第2の液状硬化性樹脂組成物は、ポリオール、ジイソシアネートおよび水酸基含有(メタ)アクリレートの反応によって得られるウレタン(メタ)アクリレートを含むことができる。これらウレタン(メタ)アクリレートは、ジイソシアネートのイソシアネート基を、ポリオールの水酸基および水酸基含有(メタ)アクリレートの水酸基と、それぞれ反応させることにより製造される。

【0032】この反応としては、例えばポリオール、ジイソシアネートおよび水酸基含有(メタ)アクリレートを一括に仕込んで反応させる方法；ポリオールおよびジイソシアネートを反応させ、次いで水酸基含有(メタ)アクリレートを反応させる方法；ジイソシアネートおよび水酸基含有(メタ)アクリレートを反応させ、次いでポリオールを反応させる方法；ジイソシアネートおよび水酸基含有(メタ)アクリレートを反応させ、次いでポリオールを反応させ、最後にまた水酸基含有(メタ)アクリレートを反応させる方法等が挙げられる。ここで用いるポリオールジイソシアネートおよび水酸基含有(メタ)アクリレートとしては、前述の化合物を使用することができる。

【0033】ポリオール、ジイソシアネートおよび水酸

11

基含有(メタ)アクリレートの使用割合は、ポリオールに含まれる水酸基1当量に対してジイソシアネートに含まれるイソシアネート基が1.1～3当量、水酸基含有(メタ)アクリレートの水酸基が0.2～1.5当量となるようになるのが好ましく、ポリオールおよびアクリレート中の水酸基の当量とジイソシアネート中のイソシアネート基の当量はほぼ等しくするのが特に好ましい。

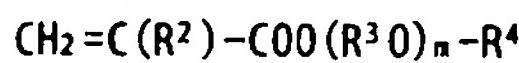
【0034】これらの化合物の反応においては、通常ナフテン酸銅、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸亜鉛、ジブチル錫ジラウレート、トリエチルアミン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、2,6,7-トリメチル-1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン等のウレタン化触媒を、反応物の総量100重量部に対して0.01～1重量部用いるのが好ましい。また、反応温度は、通常10～90℃、特に30～80℃で行うのが好ましい。このようにして得られるウレタン(メタ)アクリレートは、全組成中に0～90重量%配合されるのが好ましく、特に、光ファイバ芯線に被覆する際の塗工性、硬化させた後の被覆材料の引張破断強度、引張破断伸び、および長期信頼性を維持するためには、20～70重量%配合するのが好ましい。

【0035】また、本発明の液状硬化性樹脂組成物には、さらに、ジイソシアネート1モルに対して水酸基含有(メタ)アクリレート化合物2モルを反応させたウレタン(メタ)アクリレートを配合することもできる。かかるウレタン(メタ)アクリレートとしては、例えばヒドロキシエチル(メタ)アクリレートと2,5(または2,6)-ビス(イソシアネートメチル)-ビシクロ[2.2.1]ヘプタンの反応物、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートと2,4-トリレンジイソシアネートの反応物、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとイソフォロンジイソシアネートの反応物、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートと2,4-トリレンジイソシアネートの反応物、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートとイソフォロンジイソシアネートの反応物等が挙げられる。

【0036】本発明の第1および第2の液状硬化性樹脂組成物には、前述のウレタン(メタ)アクリレートとともに、ビニル基または(メタ)アクリロイル基を含有する重合性モノマーを加えることができる。このような重合性モノマーには、単官能モノマーと多官能モノマーがあり、単官能モノマーとしては、例えばN-ビニルビロリドン、N-ビニルカプロラクタム、ビニルイミダゾール、ビニルピリジン等のビニル基含有モノマー；イソボルニル(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、ジシクロペントナニル(メタ)アクリレート、ジシクロペントニル(メタ)アクリレート、シクロヘキシリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、4-エーブチルシクロヘキシリル(メタ)アクリレート、アクリ

12

ロイルモルホリン、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t-エーブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、ヘキシリル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシリル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ウンデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソステアリル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、イソブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、t-オクチル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、7-アミノ-3,7-ジメチルオクチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテル、セチルビニルエーテル、2-エチルヘキシリルビニルエーテルおよび下記式(3)～(5)



(式中、R²は水素原子またはメチル基を示し、R³は炭素数2～6、好ましくは2～4のアルキレン基を示し、R⁴は水素原子または炭素数1～12、好ましくは1～9のアルキル基を示し、mは0～12、好ましくは1～8の数を示す)

【0037】

【化1】



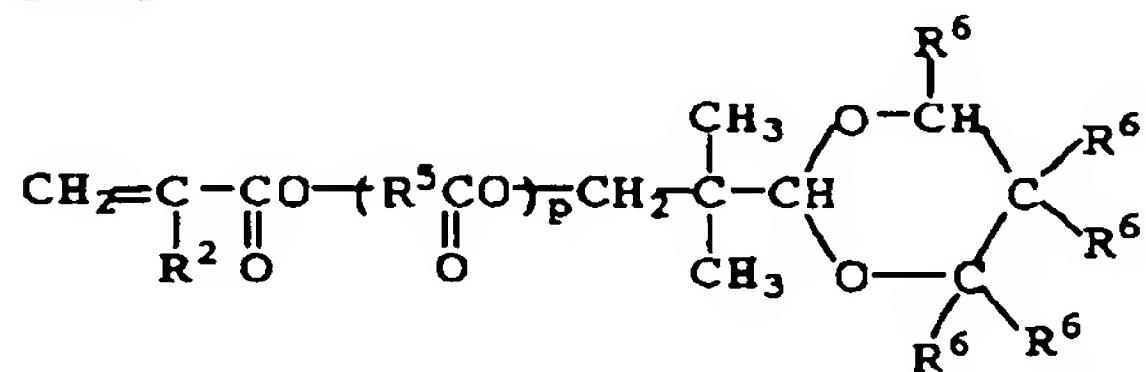
【0038】(式中、R²は前記と同じ意味を有し、R⁵

13

は炭素数2~8、好ましくは2~5のアルキレン基を示し、pは1~8、好ましくは1~4の数を示す)

【0039】

【化2】



【0040】(式中、R²、R⁵およびpは前記と同じ意味を有し、R⁶は水素原子またはメチル基を示す)で表される(メタ)アクリロイル基含有モノマー等が挙げられる。また、市販品として、アロニックスM-111、M-113、M-114、M-117(以上、東亜合成(株)製);KAYARAD TC110S、R629、R644(以上、日本化薬(株)製);ビスコート3700(大阪有機化学(株)製)等が挙げられる。

【0041】また、多官能モノマーとしては、例えばトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトルトリ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオベンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチル(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジイルジメチルジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのエチレンオキシドまたはプロピレンオキシドの付加体のジオールのジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルに(メタ)アクリレートを付加させたエポキシ(メタ)アクリレート、ポリオキシアルキレン化ビスフェノールAのジアクリレート、トリエチレングリコールジビニルエーテル等の(メタ)アクリロイル基含有モノマーが挙げられる。また、市販品としては、例えばユピマーUV SA1002、SA2007(以上、三塗化学(株)製);ビスコート700(大阪有機化学(株)製);KAYARAD R-604、DPC A-20、-30、-60、-120、HX-620、D-310、D-330(以上、日本化薬(株)製);アロニックスM-210、M-215、M-315、M-325(以上、東亜合成(株)製)等が挙げられる。これらのうち、特にトリシクロデカンジイルジメチルジアクリレートおよびポリオキシアルキレン化ビスフェノ

14

ールAのジアクリレートが好ましい。

【0042】これらの重合性モノマーは、全組成中に80重量%以下、特に20~70重量%配合するのが好ましい。80重量%を超えると硬化速度が遅くなる場合があるので好ましくない。

【0043】本発明の第1および第2の液状硬化性樹脂組成物は、熱および/または放射線によって硬化される。ここで放射線とは、赤外線、可視光線、紫外線、X線、電子線、α線、β線、γ線等をいう。本発明の第1および第2の液状硬化性樹脂組成物には、重合開始剤を加えて用いることができる。この重合開始剤としては、熱重合開始剤または光重合開始剤を用いることができる。そして、本発明の第1および第2の液状硬化性樹脂組成物を熱硬化させる場合には、通常、過酸化物、アゾ化合物等の熱重合開始剤が用いられる。具体的には、例えばベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルオキシベンゾエート、アゾビスイソブチロニトリル等が挙げられる。

【0044】また、本発明の第1および第2の液状硬化性樹脂組成物を放射線によって硬化させる場合には、光重合開始剤を用い、必要に応じて、さらに光増感剤を添加する。ここで、光重合開始剤としては、例えば1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、キサントン、フルオレノン、ベンズアルデヒド、フルオレン、アントラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4,

4'-ジメトキシベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、チオキサントン、ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-プロパン-1-オン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルfosfinオキサイド、ビス-(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,

4-トリメチルペンチルfosfinオキシド;IRGACURE 184、369、651、500、907、CGI1700、CGI1750、CGI1850、CG24-61(以上、チバガイギー製);Lucirin LRL8728(BASF製);Darocur 1116、1173(以上、メルク製);ユベクリルP36(UCB製)等が挙げられる。また、光増感剤としては、例えばトリエチルアミン、ジエチルアミン、N-メチルジエタノールアミン、エタノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチル

50

アミノ安息香酸イソアミル；ユベクリルP 102、103、104、105（以上、UCB製）等が挙げられる。

【0045】本発明の第1および第2の液状硬化性樹脂組成物を熱および放射線を併用して硬化させる場合には、前記熱重合開始剤と光重合開始剤を併用することもできる。重合開始剤は、全組成中に0.1～10重量%、特に0.5～7重量%配合するのが好ましい。

【0046】本発明の第1および第2の液状硬化性樹脂組成物には、前記の成分以外に、必要に応じて本発明の液状硬化性樹脂組成物の特性を損なわない範囲で硬化性の他のオリゴマーまたはポリマーを配合することができる。前述の硬化性の他のオリゴマーまたはポリマーとしては、例えばポリエステル（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、ポリアミド（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロイルオキシ基を有するシロキサンポリマー、グリシジルメタアクリレートとそのほかの重合性モノマーとの共重合体と（メタ）アクリル酸を反応させて得られる反応性ポリマー等が挙げられる。また、本発明の液状硬化性樹脂組成物には、光ファイバーの伝送損失の原因となる水素ガスの発生を抑えるためにアミンを併用することも可能であり、このようなアミンとしては、ジアリルアミン、ジイソプロピルアミン、ジエチルアミン、ジエチルヘキシルアミン等のアミンが挙げられる。

【0047】また、上記成分以外に各種添加剤、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、シランカップリング剤、塗面改良剤、熱重合禁止剤、レベリング剤、界面活性剤、着色剤、保存安定剤、可塑剤、滑剤、溶媒、フィラー、老化防止剤、濡れ性改良剤等を必要に応じて配合することができる。ここで、酸化防止剤としては、例えばIrganox 1010、1035、1076、1222（以上、チバガイギー社製）、Antigen

P、3C、FR、GA-80（住友化学工業（株）製）等が挙げられ；紫外線吸収剤としては、例えばTinuvin P、234、320、326、327、328、329、213（以上、チバガイギー社製）、Sesorb 102、103、110、501、202、712、704（以上、シプロ化成（株）製）等が挙げられ；光安定剤としては、例えばTinuvin 292、144、622LD（以上、チバガイギー社製）、サノールLS 770（三共（株）製）、Sumisorb TM-061（住友化学工業（株）製）等が挙げられ；シランカップリング剤としては、例えば γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン、市販品として、SH 6062、6030（以上、トーレ・ダウコーニング・シリコン（株）製）、KBE 903、603、403（以上、信越化学工業（株）製）等が挙げられ；塗面改良剤

としては、例えばジメチルシロキサンポリエーテル等のシリコーン添加剤が挙げられ、市販品としてはDC-57、DC-190（以上、ダウコーニング社製）、SH-28PA、SH-29PA、SH-30PA、SH-190（以上、東レ・ダウコーニング・シリコーン（株）製）、KF 351、KF 352、KF 353、KF 354（以上、信越化学工業（株）製）、L-700、L-7002、L-7500、FK-024-90（以上、日本ユニカ（株）製）等が挙げられる。

【0048】本発明の液状硬化性樹脂組成物の粘度は、通常200～2000cp/25℃、特に2000～15000cp/25℃が好ましい。そして、本発明の液状硬化性樹脂組成物をテープ材やバンドリング材やアップジャケット材として使用した場合には、硬化後のヤング率が、10～250kg/mm²、特に40～150kg/mm²となるものが好ましい。

【0049】また、テープ材やバンドリング材の表面滑り性は、0.1～1.5kg/cm²、特に、0.1～1.0kg/cm²であることが好ましい。表面滑り性が1.5kg/cm²を超えると、光ファイバケーブル製造時に、テープ芯線を一定速度で引き出すことができない。また、0.1kg/cm²未満であると、テープ芯線製造時に表面が滑りすぎ、規則正しく巻き取ることができない。

【0050】また、アップジャケット材の被覆除去性はUVインクー硬化物の密着力測定において、1～10g/cm、特に、1～3g/cmであることが好ましい。密着力が10g/cmを超えると、ファイバ接続工程において、容易に被覆材除去ができず、1g/cmより低いと、アップジャケットファイバ製造後にUVインクーACKジャケット材の間で剥離が生じることがある。そして、硬化物の吸水率は3.0%以下、特に2.0%以下であることが好ましい。

【0051】

【実施例】以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。以下において部と記述してあるのは重量部を意味する。

【0052】ポリジメチルシロキサン化合物（a）の合成例1

攪拌機を備えた反応容器に、2,4-トリエンジイソシアネート2.8部、水酸基当量6,000の α -[3-(2'-ヒドロキシエトキシ)プロピル]- ω -トリメチルシリルオキシポリジメチルシロキサン95.4部および重合禁止剤である2,6-ジエトキシ-1-ブチル-p-クレゾール0.02部を仕込んだ。そしてこれらを攪拌しながら液温度が10℃以下になるまで氷冷した。液温度が10℃以下になったらジブチル錫ジラウレート0.08部を添加し、液温度を20～30℃で制御しながら1時間攪拌した後、40～50℃で2時間攪拌した。そし

て2-ヒドロキシエチルアクリレート1.8部を加え、液温度50~60℃にて3時間攪拌を継続させ、残留イソシアネートが0.1重量%以下になった時を反応終了とした。得られたポリジメチルシロキサン化合物の数平均分子量(東ソー(株)製HLC-8020を用い、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより、ポリスチレン換算数平均分子量を測定。以下、同じ。)は、6100であった。この手法により得られたポリジメチルシロキサン化合物の樹脂液をSA-1とする。

【0053】ポリジメチルシロキサン化合物(a)の合成例2

攪拌機を備えた反応容器にイソフォロンジイソシアネート16.6部、ジブチル錫ジラウレート0.08部および2,6-ジ-*t*-ブチル-p-クレゾール0.02部を仕込み、15℃以下に冷却した。攪拌しながら温度が30℃以下に保たれるようにヒドロキシエチルアクリレート8.7部を滴下した。滴下終了後、30℃で1時間反応させた。次に、水酸基当量1,000のα-[3-(2'-ヒドロキシエトキシ)プロピル]-ω-トリメチルシリルオキシポリジメチルシロキサンを74.7部を添加し20~55℃で攪拌した。残留イソシアネートが0.1重量%以下になった時を反応終了とした。得られたポリジメチルシロキサン化合物の数平均分子量は1400であった。この手法により得られたポリジメチルシロキサン化合物の樹脂液をSA-2とする。

【0054】ポリジメチルシロキサン化合物(a)の合成例3

攪拌機を備えた反応容器に、2,4-トリレンジイソシアネート15.3部、水酸基当量850のα-[3-(2',3'-ジヒドロキシプロピルオキシ)プロピル]-ω-トリメチルシリルオキシポリジメチルシロキサン74.6部および2,6-ジ-*t*-ブチル-p-クレゾール0.02部を仕込んだ。そしてこれらを攪拌しながら液温度が10℃以下になるまで氷冷した。液温度が10℃以下にならじブチル錫ジラウレート0.08部を添加し、液温度を20~30℃で制御しながら1時間攪拌した後、40~50℃で2時間攪拌した。そしてそこにヒドロキシエチルアクリレート10.2部を加え、液温度50~60℃にて3時間攪拌を継続させ、残留イソシアネートが0.1重量%以下になった時を反応終了とした。得られたポリジメチルシロキサン化合物の数平均分子量は1800であった。この手法により得られたポリジメチルシロキサン化合物の樹脂液をSA-3とする。

【0055】ポリジメチルシロキサン化合物(a)の合成例4

攪拌機を備えた反応容器に、2,4-トリレンジイソシアネート6.2部、水酸基当量2500のα-[3-(2',3'-ヒドロキシプロピルオキシ)プロピル]-ω-トリメチルシリルオキシポリジメチルシロキサン

89.6部および2,6-ジ-*t*-ブチル-p-クレゾール0.02部を仕込んだ。そしてこれらを攪拌しながら液温度が10℃以下になるまで氷冷した。液温度が10℃以下にならじブチル錫ジラウレート0.08部を添加し、液温度を20~30℃、40~50℃で制御しながら、それぞれ1時間、2時間攪拌した。そしてそこにヒドロキシエチルアクリレート4.2部を加え、液温度50~60℃にて3時間攪拌を継続させ、残留イソシアネートが0.1重量%以下になった時を反応終了とした。得られたポリジメチルシロキサン化合物の数平均分子量は5200であった。この手法により得られたポリジメチルシロキサン化合物の樹脂液をSA-4とする。

【0056】ポリジメチルシロキサン化合物(a)の合成例5

攪拌機を備えた反応容器に、2,4-トリレンジイソシアネート22.8部、水酸基当量1,000のα-[3-(2'-ヒドロキシエトキシ)プロピル]-ω-トリメチルシリルオキシポリジメチルシロキサン65.5部および2,6-ジ-*t*-ブチル-p-クレゾール0.02部を仕込んだ。そしてこれらを攪拌しながら液温度が10℃以下になるまで氷冷した。液温度が10℃以下にならじブチル錫ジラウレート0.08部を添加し、液温度を20~30℃で制御しながら2時間攪拌し、その後40~50℃で1時間攪拌した。そして液温度を20℃以下に冷却した後、エチレングリコール4.1部を添加し、液温度を20~30℃で制御しながら0.5時間攪拌し、その後40~50℃で1時間攪拌した。その後、ヒドロキシエチルアクリレート7.6部を加え、液温度50~60℃にて2時間攪拌を継続させ、残留イソシアネートが0.1重量%以下になった時を反応終了とした。得られたポリジメチルシロキサン化合物の数平均分子量は1800であった。この手法により得られたポリジメチルシロキサン化合物の樹脂液をSA-5とする。

【0057】ポリジメチルシロキサン化合物(b)の合成例1

攪拌機を備えた反応容器に、2,4-トリレンジイソシアネート8.0部、水酸基当量1,000のα-[3-(2'-ヒドロキシエトキシ)プロピル]-ω-トリメチルシリルオキシポリジメチルシロキサン92.0部および重合禁止剤である2,6-ジ-*t*-ブチル-p-クレゾール0.02部を仕込んだ。そしてこれらを室温下にて攪拌しながらジブチル錫ジラウレート0.08部を添加した。液温度を20~40℃で制御しながら1時間攪拌した後、液温度50~60℃にて3時間攪拌を継続させ、残留イソシアネートが0.1重量%以下になった時を反応終了とした。得られたポリジメチルシロキサン化合物の数平均分子量は、2200であった。この手法により得られたポリジメチルシロキサン化合物の樹脂液をSB-1とする。

【0058】ポリジメチルシロキサン化合物(b)の合

成例2

攪拌機を備えた反応容器に、イソフォロンジイソシアネート5.3部、水酸基当量2,000の α -[3-(2'-ヒドロキシエトキシ)プロピル]- ω -トリメチルシリルオキシポリジメチルシロキサン94.7部および重合禁止剤である2,6-ジ-*t*-ブチル-p-クレゾール0.02部を仕込んだ。そしてこれらを室温下にて攪拌しながらジブチル錫ジラウレート0.08部を添加した。液温度を20~40°Cで制御しながら1時間攪拌した後、液温度50~60°Cにて3時間攪拌を継続させ、残留イソシアネートが0.1重量%以下になった時を反応終了とした。得られたポリジメチルシロキサン化合物の数平均分子量は、4300であった。この手法により得られたポリジメチルシロキサン化合物の樹脂液をSB-2とする。

【0059】ウレタンアクリレートの合成例1

攪拌機を備えた反応容器に2,4-トリレンジイソシアネート14部、ジブチル錫ジラウレート0.08部、2,6-ジ-*t*-ブチル-p-クレゾール0.02部、N-ビニルピロリドン7.7部およびトリシクロデカンジイルジメチルジアクリレート15.5部を仕込み、5~10°Cに冷却した。攪拌しながら温度が10°C以下に保たれるようにヒドロキシエチルアクリレート5.8部を滴下した。滴下終了後、30°Cで1時間反応させた。次に、エチレングリコール1.7部と数平均分子量2,000のポリテトラメチレングリコール54.7部を加え、30~50°Cで2時間反応させた。さらにヒドロキシエチルアクリレートを0.5部加え、50~60°Cで反応を続け、残留イソシアネートが0.1重量%以下になるまで反応させてウレタンアクリレートUA-1を得た。

【0060】ウレタンアクリレートの合成例2

攪拌機を備えた反応容器に2,4-トリレンジイソシアネート6.3部、ジブチル錫ジラウレート0.01部、2,6-ジ-*t*-ブチル-p-クレゾール0.009部およびイソボルニルアクリレート16部を加え、5~10°Cに冷却した。ヒドロキシエチルアクリレート8.4部を温度が40°C以下になるように滴下した後、さらに1時間、45~55°Cで反応させた。残留イソシアネート

が0.1重量%以下になった時を反応終了とした。これにN-ビニルピロリドン2.6部、トリシクロデカンジイルジメチルジアクリレート6.8部、2,2'-チオジエチレンビス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオネート)]0.3部、UA-1を56部およびジエチルアミン0.1部を添加し、40~50°Cで攪拌し、均一透明な液体を得た。この樹脂液をUA-2とする。

【0061】両末端反応性ポリジメチルシロキサン化合物の比較合成例1

攪拌機を備えた反応容器に、2,4-トリレンジイソシアネート22部、水酸基当量500の α , ω -ビス[3-(2'-ヒドロキシエトキシ)プロピル]ポリジメチルシロキサン63.3部および2,6-ジ-*t*-ブチル-p-クレゾール0.02部を仕込んだ。そしてこれらを攪拌しながら液温度が10°C以下になるまで氷冷した。液温度が10°C以下になったらジブチル錫ジラウレート0.08部を添加し、液温度を20~30°Cで制御しながら1時間攪拌し、その後40~50°Cで2時間攪拌した。そしてそこにヒドロキシエチルアクリレート14.7部を加え、液温度50~60°Cにて3時間攪拌を継続させ、残留イソシアネートが0.1重量%以下になった時を反応終了とした。得られたポリジメチルシロキサン化合物の数平均分子量は1500であった。この手法により得られたポリジメチルシロキサン化合物の樹脂液をRA-1とする。

【0062】ウレタン基を含まないポリシロキサン化合物として、ポリジメチルシロキサン-ポリオキシエチレン共重合体(東レ・ダウコーニング・シリコン(株)社製SH20PA)を用いた。このポリシロキサン化合物をSC-1とする。

【0063】実施例1~7および比較例1~3

表1および表2に示す組成の各成分を攪拌機を備えた反応容器に仕込み、液温度を50~60°Cに制御しながら3時間攪拌し、液状硬化性樹脂組成物を得た。

【0064】

【表1】

21

22

成分(部)	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
SA-1	0.1	0	0	0	0.5	1.0	0
SA-2	0	1.0	0	0	0	1.0	0
SA-3	0	0	3.0	0	0	0	0
SA-4	0	0	0	1.0	1.0	0	0
SA-5	0	0	0	0	0	0	3.0
SH-1	0.1	0.2	0.5	0	0	0.1	0.5
SB-2	0	0	0	0.2	0.2	0	0
UA-2	98.2	95.7	93.5	97.2	96.8	96.4	94.5
光開始剤(a)	0	0	0	1.5	0	0	1.5
光開始剤(b)	1.5	0	0	0	1.5	1.5	0
光開始剤(c)	0	3.0	3.0	0	0	0	0
塗面改良剤(d)	0.1	0.1	0	0.1	0	0	0.5

※ (a) : 2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルfosフィンオキサイド

(b) : ピス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルベンチルfosフィンオキシドと
1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンとの混合物(重量比50/50)

(c) : 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン

(d) : ジメチルシロキサンポリカルビノールのグラフト重合体

【0065】

【表2】

成分(部)	比較例1	比較例2	比較例3
SA-1	0	0	0
SA-2	0	0	0
RA-1	0	0	5.0
UA-2	98.5	97.0	92.0
光開始剤(a)	0	0	0
光開始剤(b)	1.5	0	1.5
光開始剤(c)	0	3.0	0
塗面改良剤(d)	0	0	1.5

【0066】試験例

上記の例で示した液状硬化性樹脂組成物を以下のような方法で硬化させ、試験片を作製し、下記の如く評価を行なった。この結果を表3および表4に示した。

【0067】1. 試験片の作成：250ミクロン厚用のアクリケーターバーを用いてガラス板上に液状硬化性樹脂組成物を塗布した。これを窒素下で0.5J/cm²のエネルギーの紫外線を照射した。この硬化物を23℃、湿度50%霧閉気下で12時間以上状態調節したのち、試験片作成に供した。この硬化物をガラス板から剥離し、3cm幅に裁断後、紫外線照射面が表になるようにアルミ板に両面テープにて固定した。この試験片を2枚用い、硬化物表面同士を重ね合わせ、ダブルクリップで挟み、表面滑り性試験に供した。

【0068】2. 表面滑り性試験：試験片の表面滑り性

は、引っ張り速度50mm/min、硬化物表面の接触面積0.54cm²、ダブルクリップによる加圧は0.48kg/cm²で剪断滑り試験を行い、滑り始めの荷重より剪断滑り力を計算した(単位:kg/cm²)

3. 液保存安定性の測定

液状硬化性樹脂組成物の液保存安定性は、60℃下に30日放置した後、樹脂液をガラス板上に滴下し、液表面の分離物を目視で観察した。

4. 粘度の測定

液状硬化性樹脂組成物の粘度は、東京計器製B型粘度計を用いて25℃で測定した。

【0069】結果を表3、および表4に示した。

【0070】

【表3】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
表面滑り性 (kg/cm ²)	0.4	0.3	0.3	0.2	0.3	0.2	0.3
液保存安定性 1)	○	○	○	○	○	○	○
粘度 (cps@25°C)	7900	7000	8500	7100	8500	8000	9200

1) ○: 合格 ×: 液表面に分離物あり

【0071】

【表4】

	比較例1	比較例2	比較例3
表面滑り性 (kg/cm ²)	>9	>9	2.6
液保存安定性 1)	○	○	×
粘度 (cps@25°C)	8000	8000	8300

1) ○: 合格 ×: 液表面に分離物あり

【0072】実施例8～14および比較例4～6

* 3時間攪拌し、液状硬化性樹脂組成物を得た。

表5および表6に示す組成の各成分を攪拌機を備えた反

【0073】

応容器に仕込み、液温度を50～60°Cに制御しながら*

【表5】

成分(部)	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
SA-1	1.0	0	0	0	0.5	1.0	0
SA-2	0	1.0	0	0	0	1.0	0
SA-3	0	0	3.0	0	0	0	0
SA-4	0	0	0	1.0	1.0	0	0
SA-5	0	0	0	0	0	0	3.0
SB-1	0.1	0.2	0.5	0	0	0.1	0.5
SB-2	0	0	0	0.2	0.2	0	0
SC-1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	1.0	0.5
UA-2	97.3	95.7	93.3	97.2	96.7	95.4	94.5
光開始剤(a)	0	0	0	1.5	0	0	1.5
光開始剤(b)	1.5	0	0	0	1.5	1.5	0
光開始剤(c)	0	3.0	3.0	0	0	0	0

※ (a) : 2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルfosfinオキサイド

(b) : ピス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルベンチルfosfinオキシドと
1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンとの混合物(重量比50/50)

(c) : 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン

【0074】

【表6】

成分(部)	比較例4	比較例5	比較例6
SA-1	0	0	0
SA-2	0	0	0
RA-1	0	0	5.0
SC-1	0	3.0	0
UA-2	98.5	94.0	93.5
光開始剤(a)	0	0	0
光開始剤(b)	1.5	0	1.5
光開始剤(c)	0	3.0	0

【0075】試験例

上記の例で示した液状硬化性樹脂組成物を以下のような方法で硬化させ、試験片を作製し、下記の如く評価を行

なった。この結果を表7および表8に示した。

【0076】1. 試験片の作成：スピンコーナーを用いてガラス板上にUVインク((株)T&K TOKA製

25

ベストキュアFR(青)を20μm厚になるよう塗布し、窒素下で0.1J/cm²のエネルギーの紫外線を照射した。さらに、このUVインク硬化物上に液状硬化性樹脂組成物を50μmになるよう塗布し、窒素下で0.5J/cm²のエネルギーの紫外線を照射した。この2層硬化物を23℃、湿度50%雰囲気下で12時間以上状態調節したのち、ガラス板上に硬化した液状硬化性樹脂組成物層のみにカッターナイフにて1cm幅に切れ目を入れ、試験片とした。

【0077】2.被覆除去性試験：試験片の被覆除去性は、引っ張り速度50mm/minにて、UVインク樹脂硬化物のTピール試験を行い、その密着力を測定した（単位：g/cm）

3.液保存安定性の測定

実施例1～7と同様に行った。

4.吸水率の測定

250ミクロン厚のアプリケーターバーを用いてガラス板上に液状硬化性樹脂組成物を塗布した。これを窒素下で0.5J/cm²のエネルギーの紫外線を照射した。この硬化物を23℃、湿度50%雰囲気下で12時間以上状態調節したのち、ガラス板から剥離し、JIS K7*

	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
密着力 (kg/cm)	1.5	1.5	1.3	1.4	1.5	1.4	1.5
吸水率 (%)	2.0	1.9	1.6	1.7	1.9	1.8	1.6
液保存安定性1)	○	○	○	○	○	○	○
被覆除去性2)	○	○	○	○	○	○	○
粘度 (cps@25℃)	7900	7000	8500	7100	8500	8000	9200

1) ○：合格 ×：液表面に分離物あり

2) ○：合格 ×：被覆除去後、着色素線に色剝がれ有り

【0081】

【表7】

	比較例4	比較例5	比較例6
密着力 (kg/cm)	5.0	1.5	1.5
吸水率 (%)	3.2	3.2	3.0
液保存安定性1)	○	×	×
被覆除去性2)	×	○	○
粘度 (cps@25℃)	8000	8100	8300

1) ○：合格 ×：液表面に分離物あり

2) ○：合格 ×：被覆除去後、着色素線に色剝がれ有り

【0082】

【発明の効果】本発明の第1の液状硬化性樹脂組成物は、液保存安定性が良好で、かつ硬化物の表面滑り性が良好な光ファイバ用被覆材として特に好適であるほか、木材、プラスチックシート等の被覆材として好適な材料を提供する。このため、光ファイバテープ芯線製造時には、シリコーンオイル等の潤滑剤や、タルクの添加が不要となる優れた材料である。本発明の第2の液状硬化性樹脂組成物は、液保存安定性が良好で、かつ硬化物の被

覆除去性、抗吸水性が良好な光ファイバ用被覆材として特に好適であるほか、木材、プラスチックシート等の被覆材として好適な材料を提供する。このため、光ファイバ単芯線の接続工程を容易にする優れた材料である。また、いずれの液状硬化性樹脂組成物も木材、プラスチックシート等の被覆材として使用すると、発水性、抗吸水性等の効果が期待される。

【0083】本発明の好ましい実施態様は以下のとおりである。

1. 成分(a)が0.1~7重量%である請求項1または2に記載の液状硬化性樹脂組成物。
2. 成分(b)が0.1~1重量%である請求項1または2に記載の液状硬化性樹脂組成物。
3. 成分(c)が0.01~2重量%である請求項2に記載の液状硬化性樹脂組成物。
4. 成分(a)の少なくとも1つの末端の非反応性の有機基が3-(2'-ヒドロキシエトキシ)プロピル基、3-(2',3'-ジヒドロキシプロピルオキシ)プロ

ピル基、3-(2'-エチル-2'-ヒドロキシメチル-3-ヒドロキシ)プロピル基または3-(2'-ヒドロキシ-3'-イソプロピルアミノ)プロピル基である請求項1または2に記載の液状硬化成樹脂組成物。

5. 成分(a)が α -[3-(2'-ヒドロキシエトキシ)プロピル]- ω -トリメチルシリルオキシジメチルシロキサンである請求項1または2に記載の液状硬化性樹脂組成物。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

C 0 9 D 5/00

183/04

G 0 2 B 6/44

識別記号

3 0 1

3 8 1

F I

C 0 9 D 5/00

C

183/04

G 0 2 B 6/44

3 0 1 A

3 8 1

(72) 発明者 小宮 全

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72) 発明者 宇加地 孝志

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内